

160. Untersuchungen über optisch aktive Diphenylverbindungen II

(Deutung von Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus;
Vergleich mit theoretischen Ansätzen)

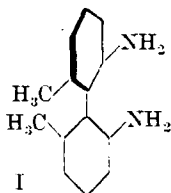
von **Werner Kuhn** und **R. Rometsch**.

(21. VIII. 44.)

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde eine Übersicht über die modellmässige Bedeutung der optischen Aktivität gegeben und anschliessend gezeigt, dass eine Untersuchung der Diphenylverbindungen, welche aus zwei identischen, um 90° gegeneinander gedrehten Molekelhälften bestehen, besonderes Interesse bietet. Ebenso wurde das Notwendige über die Darstellung der untersuchten Verbindungen und über die Messergebnisse mitgeteilt.

Die Diskussion wird nachstehend weitergeführt, unter Beibehaltung der Bezeichnungen und unter fortlaufender Numerierung von Abschnitten, Formeln und Abbildungen.

Von den mitgeteilten Kurven (Absorption, Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus) verdienen das grösste Interesse die Messungen an der Verbindung



in konzentrierter Schwefelsäure. Tatsächlich gelang es in diesem Falle, Zirkulardichroismus und Drehung im Innern der Absorptionsbande wirklich festzustellen (Abb. 14)²⁾; in allen andern Fällen war der Anisotropiefaktor g (Gleichung 4) zu klein; über die vermutliche Ursache der allgemeinen Kleinheit von g wird noch zu diskutieren sein.

7. Aufteilung der Absorptionsbande in 2 gleich starke Halbbanden mit entgegengesetztem Vorzeichen des Anisotropiefaktors.

Nach Abschnitt 4 müssen wir bei Verbindungen vom Typus I erwarten, dass eine Absorptionsbande von der Frequenz ν_0 infolge

¹⁾ W. Kuhn und R. Rometsch, *Helv.* **27**, 1080 (1944).

²⁾ Im Text zu Fig. 14 (S. 1100) ist eine Berichtigung vorzunehmen: Die Bezeichnung der Verbindung lautet: 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyl, und nicht 2,2'-Dichlor-6,6'-dimethylbenzidin. Die Formel der Verbindung ist in der Figur 14 selbst richtig wiedergegeben. Gleichzeitig sei richtiggestellt, dass die Formel von N-Benzal-3-methyl-5-chloranilin (untere Kurve in Fig. 11, S. 1099) lautet: $C_6H_5-CH=N-C_6H_3(CH_3, Cl)$ und nicht $C_6H_5-CH=N-CH_3(CH_3, Cl)$.

der zwischen den Molekelhälften vorhandenen Koppelung in zwei benachbarte Halbbanden mit den Frequenzen $\nu_0 - \delta$ und $\nu_0 + \delta$ aufgespalten wird. Dabei soll die eine Halbbande einen positiven, die andere einen negativen Anisotropiefaktor besitzen. Die Aufspaltung δ ist nach (9) S. 1091 proportional der zwischen den Molekelhälften wirksamen Koppelung k_{12} . Wäre im Falle sehr starker Koppelung k_{12} die Aufspaltung δ grösser als der Breitenparameter Θ der Bande (Gl. 1) S. 1081, so müssten zwei völlig getrennte Banden mit je konstantem, entgegengesetzt gleichem Anisotropiefaktor zu beobachten sein (Fig. 17a). Ist dagegen die Aufspaltung δ klein gegenüber dem Breitenparameter Θ , so überlagern sich die Halbbanden weitgehend. Grosse Teile der positiv-dichroitischen Halbbande (Mittelpunkt $\nu_0 - \delta$) überdecken sich dann mit Teilen der negativ-dichroitischen Halbbande (Mittelpunkt $\nu_0 + \delta$). Beobachtbar ist dann eine Gesamtbande, welche in der Mitte überhaupt nicht, am langwelligen Ende positiv, am kurzwelligen negativ dichroitisch ist (Fig. 17b).

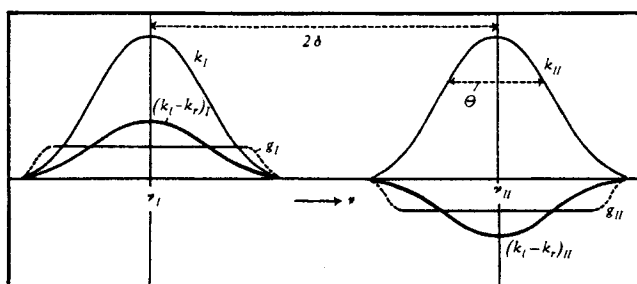


Fig. 17a.

Aufspaltung der Gesamtbande im Falle genügend starker Koppelung in zwei völlig getrennte Halbbanden I und II (Mittelpunkte der Halbbanden bei ν_I und ν_{II}) mit entgegengesetzt gleichem Anisotropiefaktor g_I bzw. g_{II} . k_I bzw. k_{II} ist die gewöhnliche Absorption, $(k_I - k_r)_I$ und $(k_I - k_r)_{II}$ der Zirkulardichroismus in der ersten bzw. zweiten Halbbande.

Ein Vergleich des an der Verbindung I beobachteten Zirkulardichroismus (Kurve 3 von Abb. 14) mit Fig. 17a und b zeigt nun, dass bei 2,2'-Dimethyl-6,6'-diamino-diphenyl-(1,1') in konz. Schwefelsäure tatsächlich der im Falle schwacher Koppelung (Fig. 17b) zu erwartende Verlauf des Zirkulardichroismus beobachtet wird: die Gesamtbande zerfällt in 2 Teile mit entgegengesetztem Vorzeichen des Zirkulardichroismus.

Genauigkeit: Die Grösse des Zirkulardichroismus, d. h. der Wert des Anisotropiefaktors war dabei klein, nämlich $g \simeq 10^{-3}$; zum Vergleich seien aus früheren Arbeiten genannt die Werte bei Campher: $g = 0,1$ und bei $K_3[Co(Ox)_3]$: $g = 4,5 \times 10^{-2}$. Die Schwierigkeit der Feststellung eines von Null verschiedenen Wertes von g war somit bei unserer Verbindung I 20 bis 100 mal grösser als bei den eben erwähnten früheren Beispielen. Die möglichen Fehler bei den Kurven 2 und 3 der Fig. 14 betragen dementsprechend im Absorptionsgebiet (zwischen 2500 und 2800 Å) etwa 30% des beobachteten

Betrages. Es ist daher nicht möglich, für jenes Gebiet Angaben zu machen, welche über die Feststellung des Vorzeichenwechsels in der Bandenmitte und den ungefähren Betrag der auftretenden g -Werte hinausgehen.

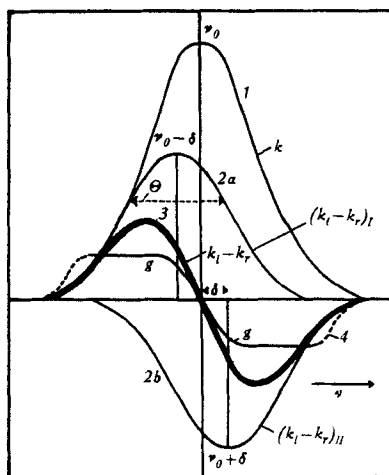


Fig. 17b.

Aufspaltung der Gesamtbande im Falle schwacher Koppelung in zwei sich überlagernde Halbbanden, deren Mittelpunkte bei $\nu_0 - \delta$ und $\nu_0 + \delta$ liegen. Kurve 1: Beobachtbare Gesamtabsorptionsbande in willkürlichem Masstabe; Mittelpunkt bei der Frequenz ν_0 . 2a und 2b: Beiträge der beiden Halbbanden zum Zirkulardichroismus; Mittelpunkte bei $\nu_0 - \delta$ und $\nu_0 + \delta$. 3: Gleicher Masstab wie bei Kurve 2a und 2b; beobachtbarer Zirkulardichroismus = Summe von 2a und 2b. 4: Beobachtbarer Anisotropiefaktor.

Eine interessante Feststellung sei immerhin angefügt: Wäre g in jeder einzelnen Halbbande völlig konstant, so wäre der Anisotropiefaktor in der durch Überlagerung entstehenden Gesamtbande (siehe Kurve 4 der Fig. 17b) zwar in der Mitte infolge Kompensation gleich 0, müsste aber an den Rändern der Bande, wo die Kompensation wegfällt, asymptotisch einen konstanten Maximalwert, den Wert $+g_I$ auf der langwelligeren, $-g_I$ auf der kurzwelligen Seite erreichen. Der Versuch zeigt demgegenüber, dass g am Rande der Bande in Wirklichkeit auf Null abnimmt. Wir stellen hier eine Übereinstimmung fest mit einer in Abschnitt 1, 2 und 3 angegebenen, anscheinend bei organischen Verbindungen allgemein gültigen Regel. (Abfall des Anisotropiefaktors auf Null am äussersten Rande sonst homogener Absorptionsbanden).

Die Aufspaltung der Absorptionsbande in 2 benachbarte, sich grösstenteils überlagernde Halbbanden mit entgegengesetztem Zirkulardichroismus wird auch durch eine Analyse des Drehungsverlaufs (Fig. 14, S. 1100, Kurve 2) im Bereich der Absorptionsbande bestätigt. Siehe hierzu Fig. 18 und 19: Die einander benachbarten Halbbanden 1a und 1b der Fig. 18 liefern je eine Rotationsdispersionskurve von der Art, wie sie in Kurve 2 Fig. 1, S. 1081 aufgezeichnet ist. Dabei ist aber das Vorzeichen der Cotton-Effekte der beiden Halbbanden entgegengesetzt (Kurven 2a und 2b der Fig. 18). Der Drehungsbeitrag der Gesamtbande (Kurve 3) ist dann die algebraische Summe von 2a und 2b der Fig. 18.

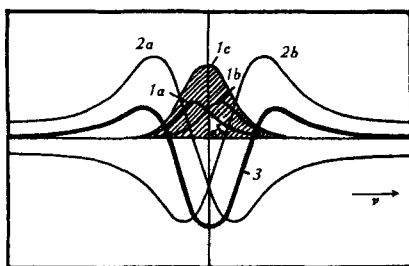


Fig. 18.

Zusammensetzung der beobachtbaren Drehung aus den Beiträgen zweier sich überlagernder entgegengesetzt dichroitischer Halbbanden im Falle schwacher Koppelung. 1a und 1b: Beitrag der beiden Halbbanden zum Absorptionskoeffizienten; 1c: Beobachtbarer Absorptionskoeffizient = Summe von 1a und 1b. Kurve 2a: Drehungsbeitrag der ersten Halbbande (Kurve 1a); 2b: Drehungsbeitrag der zweiten Halbbande (Kurve 1b). 3: Drehungsbeitrag der Gesamtbande = Summe von 2a und 2b.

Fig. 19 zeigt nun, dass der Drehungsbeitrag der bei 2700 Å gelegenen Absorptionsbande der Verbindung I tatsächlich den in Fig. 18, Kurve 3 angedeuteten Typus besitzt. Nach Fig. 19 lässt sich nämlich

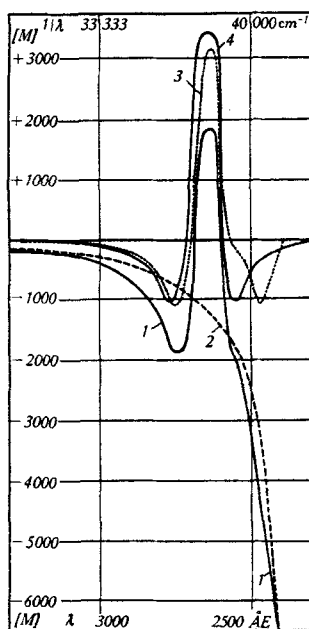


Fig. 19.

Analyse der Rotationsdispersion von 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyl in konzentrierter Schwefelsäure. 1: Gemessene Drehung (Kurve 2 von Fig. 14, S. 1100). 2: Drehungsbeitrag der im weiteren Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden. 3: Drehungsbeitrag der bei 2700 Å liegenden Gesamtabsorptionsbande (gleich Differenz von 1 und 2). 4: Theoretischer Verlauf des Drehungsbeitrages der Gesamtabsorptionsbande (nach Fig. 18, Kurve 3).

der gemessene Drehungsverlauf (Kurve 1) additiv zusammensetzen aus der im Gebiet der Absorptionsbande anomaliefreien Kurve 2 und der den Drehungsbeitrag der Bande darstellenden Kurve 3. Die Übereinstimmung der Kurve 3 von Fig. 19 mit der theoretischen Kurve 3 von Fig. 18 zeigt die Richtigkeit der Analyse und die Notwendigkeit, die Aktivität der Gesamtbande als Summe entgegengesetzter Aktivitäten von zwei sehr benachbarten Halbbanden aufzufassen.

Wir stellen also als Ergebnis der Analyse der Rotationsdispersion fest:

Da sich der Drehungsbeitrag der Gesamtbande (Kurve 3 von Fig. 18 oder 19) aus zwei gegeneinander verschobenen antisymmetrischen Kurven (2a und 2b Fig. 18) zusammensetzt, verläuft die Gesamtdrehung (Kurve 3) symmetrisch zum Mittelpunkt der Gesamtabsorptionsbande.

Diese Übereinstimmung, bzw. das Ergebnis der Analyse ist nicht trivial; tatsächlich besaßen die bei isoliert liegenden Absorptionsbanden organischer und anorganischer Verbindungen gefundenen Drehungsbeiträge stets und ausnahmslos den in Fig. 1 veranschaulichten antisymmetrischen Typus und die Verbindung I, das 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyl, ist somit die erste Verbindung, bei welcher ein zum Mittelpunkt der Bande symmetrischer Drehungsverlauf gefunden wurde.

Es ist interessant, an dieser Stelle auf Analogien und Unterschiede zwischen der natürlichen und der magnetischen Drehung der Polarisationssebene hinzuweisen. So ist bekannt, dass die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes beispielsweise in der Umgebung der Absorptionslinien von Thallium- und Cadmiumdämpfen einen zum Mittelpunkt der Absorptionslinien genau symmetrischen Verlauf zeigt¹⁾. Ebenso haben A. Cotton und R. Servant²⁾ vor kurzem die Dispersion der magnetischen Drehung diamagnetischer Flüssigkeiten im Bereich der Absorptionsbande gemessen. Sie fanden dabei eine magnetische Drehung, welche zum Mittelpunkt der Absorptionsbande symmetrisch verläuft, während man bekanntlich bei paramagnetischen Flüssigkeiten eine zum Bandenmittelpunkt antisymmetrisch verlaufende magnetische Drehung beobachtet. Es besteht kein Zweifel, dass die zum Bandenmittelpunkt symmetrische diamagnetische Drehung analog zu deuten ist wie der symmetrische Drehungsverlauf bei der natürlichen optischen Aktivität unserer Diphenylverbindung: bei den diamagnetischen Substanzen entstehen im Magnetfeld infolge der Zeemann-Aufspaltung aus der ursprünglichen Absorptionsbande 2³⁾ nahe beieinander gelegene Teilbanden, von denen die eine rechts, die andere links zirkulardichroitisch ist. Sie entsprechen in ihrer Auswirkung auf die Rotationsdispersion genau den beiden bei der natürlichen Aktivität der Diphenylverbindungen auftretenden benachbarten gleich starken, entgegengesetzt dichroitischen Halbbanden.

Die Modellvorstellungen, welche zur Erklärung der diamagnetischen Drehung (Zeemann-Aufspaltung) einerseits und der natürlichen Drehung andererseits massgebend sind (Koppelung innerhalb der Molekel), sind andererseits weit verschieden; der Unter-

¹⁾ W. Kuhn, Kgl. danske Vid. Selsk., Math.-fys. Medd. VII, Nr. 12 (1926).

²⁾ A. Cotton und R. Servant, C. r. 214, 513 (1942).

³⁾ Beim anomalen Zeemann-Effekt mehrere.

schied äussert sich beispielsweise darin, dass bei der Magnetorotation eine Drehung nur stattfindet, wenn sich das Licht parallel zu den magnetischen Kraftlinien fortpflanzt, wobei zudem der Drehsinn davon abhängt, ob das Licht parallel oder antiparallel zu den magnetischen Kraftlinien fortschreitet. Dagegen ist bekanntlich die Drehung in einer Lösung natürlich optisch aktiver Substanzen von der Fortschreitungsrichtung der Lichtstrahlen unabhängig.

Immerhin dürfen wir festhalten, dass ein zur Absorptions-Bande oder Linie symmetrischer Drehungsverlauf nicht mehr eine besondere Eigenart der diamagnetischen Drehung ist, sondern dass ein solcher Verlauf, je nach dem Bauprinzip der Verbindungen, auch bei der natürlichen optischen Drehung auftreten kann.

Für eine weitere Gegenüberstellung der symmetrischen diamagnetischen mit der antisymmetrischen paramagnetischen Drehung der Polarisationssebene sei im übrigen auf eine Arbeit von R. Ladenburg verwiesen¹⁾.

8. Frequenzdifferenz δ der beiden Halbbanden.

Die Bestimmung der Frequenzdifferenz δ (Gleichung 9) stösst insofern auf Schwierigkeiten, als sie infolge ihrer Kleinheit aus dem Verlauf der Absorptionskurve auch nicht andeutungsweise zu entnehmen ist. Sie kann aber grössenordnungsweise aus dem Verlauf des Zirkulardichroismus bzw. noch besser aus dem der optischen Drehung entnommen werden.

I. Aus dem Zirkulardichroismus.

Wenn eine positiv zirkulardichroitische Bande mit einem Anisotropiefaktor g_I , dem Breiteparameter Θ (Gl. 1), einem Maximalwert des Absorptionskoeffizienten k_{\max} und einer Frequenz $\nu_0 - \delta$ des Bandenmittelpunktes vorliegt, daneben eine zweite Bande mit einem Anisotropiefaktor $-g_I$, Breiteparameter Θ , Maximalwert k_{\max} und Frequenz $\nu_0 + \delta$ des Bandenmittelpunktes, so ist der insgesamt zu beobachtende Zirkulardichroismus die Summe von 2 Summanden, nämlich

$$k_l - k_r = g_I k_{\max} e^{-\left(\frac{\nu_0 - \delta - \nu}{\Theta}\right)^2} - g_I k_{\max} e^{-\left(\frac{\nu_0 + \delta - \nu}{\Theta}\right)^2} \quad (10)$$

was für kleine Werte von δ übergeht in

$$k_l - k_r = g_I k_{\max} \frac{4(\nu_0 - \nu)}{\Theta^2} \delta e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}\right)^2} \quad (11)$$

Die Frequenzen ν_{D1} und ν_{D2} für welche der Dichroismus $k_l - k_r$ einen Maximalbetrag erreicht, können auf Grund von (10) und (11) bestimmt werden. Die Berechnung (Nullsetzen des Differentialquotienten) liefert die Bedingungen:

$$\frac{\nu_0 - \nu_{D1}}{\Theta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\nu_0 - \nu_{D2}}{\Theta} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

oder

$$\nu_{D1} = \nu_0 - \frac{\Theta}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \nu_{D2} = \nu_0 + \frac{\Theta}{\sqrt{2}} \quad (12)$$

¹⁾ R. Ladenburg, Z. Physik **34**, 898 (1925).

ν_{D1} und ν_{D2} liegen also je in einem Abstände $\theta/\sqrt{2}$ zu beiden Seiten des Mittelpunktes ν_0 der Gesamtabsorptionsbande. ($\theta \cdot 1,665$ ist gleich der Halbwertsbreite).

Der Wert $(k_l - k_r)_{\nu = \nu_D}$ ist an den durch (12) gekennzeichneten Stellen zufolge von (11) gleich

$$(k_l - k_r)_{\nu = \nu_{D1}} = g_I k_{\max} \frac{4 \cdot \delta}{\theta} \cdot \frac{0,61}{\sqrt{2}} \text{ bzw. } (k_l - k_r)_{\nu = \nu_{D2}} = -g_I k_{\max} \frac{4 \cdot \delta}{\theta} \cdot \frac{0,61}{\sqrt{2}} \quad (13)$$

Die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist also

$$(k_l - k_r)_{\nu = \nu_{D1}} - (k_l - k_r)_{\nu = \nu_{D2}} = g_I k_{\max} \frac{8 \cdot \delta}{\theta} \cdot \frac{0,61}{\sqrt{2}} \quad (14)$$

Der in (14) vorkommende Anisotropiefaktor g_I der isoliert gedachten Halbbande kann dabei in folgender Weise geschätzt werden: Nach Gl (5) S. 1085 erwarten wir, indem wir d_g etwa gleich dem Abstand der Schwerpunkte der beiden Benzolkerne in einer Diphenylverbindung setzen: $d_g = 4,3 \times 10^{-8}$ cm und

$$g_I = 2\pi \frac{d_g}{\lambda} \leq 0,01 \quad (15)$$

Bemerkung: Würde man annehmen, dass die Ebenen der Benzolkerne in Fig. 5 zwar senkrecht aufeinanderstehen, die Komponenten der Streumomente aber ausser Komponenten senkrecht zur Längsachse der Diphenylverbindung auch noch Komponenten in Richtung der Längsachse besitzen, so würde g_I kleiner ausfallen, als nach (15) berechnet wird. Wir halten aber diesen Fall bei unserer Verbindung nicht für wahrscheinlich. Beim Übergang vom Benzol zum Toluidin findet nämlich eine starke Verschiebung der Absorptionsbande des Phenylrestes nach dem Langwelligen hin statt (vgl. Fig. 20a₁ mit Fig. 15). Dies ist eine Wirkung, die wesentlich der NH_2 -Gruppe zuzuschreiben ist und für welche daher die Richtung der Bindung Phenylrest- NH_2 bzw. die Richtung CH_3 -Phenylrest- NH_2 bevorzugt sein wird.

Einsetzen von (15) in (14) und Auflösen nach δ gibt also die Möglichkeit einer Abschätzung von δ , welche allerdings mit der grossen Ungenauigkeit, welche der experimentellen Dichroismusmessung anhaftet, belastet ist. Ähnlich, aber eher zuverlässiger ist die Bestimmung

II. Aus dem Drehungsverlauf.

Um δ aus dem Drehungsverlauf zu bestimmen, stellen wir anhand von Fig. 19, Kurve 3 fest, dass der (zur Gesamtabsorptionsbande symmetrische) Drehungsbeitrag seinen maximalen Wert im Bandenmittelpunkt ($\nu = \nu_0 \leq 1,1 \times 10^{15}$ sec⁻¹) erreicht. Der Zahlenwert (Kurve 3, Fig. 19 bei $\nu = \nu_0$) ist gleich $[M]_{\nu = \nu_0} \leq 3200^\circ$.

Dieser Drehungsbeitrag der Gesamtbande soll nun gleich sein der Summe der Beiträge der beiden Halbbanden, von denen die eine mit den Parametern k_{\max} , θ , g_I ihren Mittelpunkt bei $\nu_0 - \delta$ besitzt, während die andere mit den Parametern k_{\max} , θ und $-g_I$ ihren Mittelpunkt bei $\nu_0 + \delta$ hat. Für eine beliebige Frequenz ν ist allgemein der Drehungsbeitrag der Gesamtbande die Summe von zwei Sum-

manden, von denen z. B. der erste erhalten wird, wenn wir in dem Ausdruck (2) von S. 1081 ν_0 durch $\nu_0 - \delta$ (Mittelpunkt der ersten Halbbande) ersetzen. Zusammen gibt das für eine beliebige Frequenz

$$[M]_{\nu}^0 = 3723 k_{\max} \frac{\nu}{\nu_0} g_I \left[e^{-\left(\frac{\nu_0 - \delta - \nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 - \delta - \nu}{\Theta}} e^{x^2} dx - e^{-\left(\frac{\nu_0 - \delta + \nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 - \delta + \nu}{\Theta}} e^{x^2} dx \right. \\ \left. - e^{-\left(\frac{\nu_0 + \delta - \nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 + \delta - \nu}{\Theta}} e^{x^2} dx + e^{-\left(\frac{\nu_0 + \delta + \nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 + \delta + \nu}{\Theta}} e^{x^2} dx \right] \quad (16)$$

und dies wird für $\nu = \nu_0$ (Mittelpunkt der Gesamtbande) und kleine Werte von δ gleich

$$[M]_{\nu=\nu_0}^0 = 3723 k_{\max} g_I \frac{2\delta}{\Theta} \quad (17)$$

Nach Gl. (15) setzen wir $g_I \leq 0,01$; k_{\max} (der maximale Absorptionskoeffizient einer Halbbande) ist experimentell gleich 725; $\Theta = 5,4 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Einsetzen dieser, sowie des für $[M]_{\nu=\nu_0}$ mitgeteilten Zahlenwertes in (17) und Auflösen nach δ gibt:

$$\delta = 3,2 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \text{ entsprechend etwa } 8 \text{ \AA E bei } \lambda = 2700 \text{ \AA} \quad (18)$$

Aus (14) und dem mitgeteilten Zirkulardichroismus ergibt sich der Grössenordnung nach dasselbe Ergebnis.

9) *Ab schätzung der Koppelung zwischen den Molekelhälften. Unterscheidung von effektivem Koppelungsabstand d_k einerseits und effektivem Abstand der Schwingungsschwerpunkte d_g der chromophoren Gruppen andererseits.*

Aus dem wenigstens annähernd bestimmten Wert von δ lässt sich nun nach Gleichung (9), S. 1091 die Koppelungsgrösse k_{12}/m berechnen, eine Grösse, welche ihrerseits nach (6) auf einen Zusammenhang mit den Abmessungen d und a des zugrunde gelegten Modells Fig. 5 führt.

Durch Einsetzen in (9) erhalten wir zunächst

$$\frac{k_{12}}{m} = 2,8 \times 10^{29} \text{ sec}^{-2} \quad (19)$$

Um diesen Zahlenwert diskutieren zu können, vergleichen wir k_{12} mit der in Gleichung (7) vorkommenden elastischen Bindungskonstanten k . Bekanntlich ist die Frequenz ν_0 der durch Koppelung nicht gestörten Schwingung mit k und m verknüpft durch

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{m} = 4\pi^2 \nu_0^2 \quad (20)$$

und da $\nu_0 = 1,1 \times 10^{15}$ ist, haben wir

$$\frac{k}{m} = 4,8 \times 10^{31} \quad (21)$$

Der Vergleich von (19) und (21) gibt jetzt

$$\frac{k_{12}}{k} = 5,8 \times 10^{-3} \quad (22)$$

Dies heisst: Geben wir den in den beiden Punkten 1 und 2 des Modells Fig. 5 lokalisierten Resonatoren je die gleiche Elongation s , d. h. machen wir in Gleichung (7) $x_1 = y_2 = s$, so ist die nach (7) auftretende potentielle Energie gleich

$$U_p = \frac{k}{2} s^2 + k_{12} s^2 + \frac{k}{2} s^2 = U_0 + U_{12} \quad (23)$$

Dabei ist $U_0 = ks^2$ die ohne Störung auf Grund der normalen Bindung auftretende potentielle Energie, $U_{12} = k_{12}s^2$ dagegen die auf Grund der Koppelung auftretende Störungsenergie. Man sieht sofort, dass

$$\frac{U_{12}}{U_0} = \frac{k_{12}}{k} \quad (24)$$

also nach (22) gleich $5,8 \times 10^{-3}$ ist. Die Störungsenergie ist also nur einige Promille der bei der ungestörten (nicht gekoppelten) Schwingung auftretenden Energie.

Die ungewöhnliche Kleinheit des Koppelungskoeffizienten ist überraschend. Wir wollen sie weiter diskutieren.

Nach (6) ist die Grösse k_{12}/fm gleich

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = 3 \frac{e_0^2}{m_0} \frac{1}{\sqrt{(d^2 + 2a^2)^3}} \frac{a^2}{d^2 + 2a^2} \quad (25)$$

Dabei ist f die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande, während der Zahlenwert von k_{12}/m in (19) festgehalten ist. Die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande ist mit dem Integral des Absorptionskoeffizienten über die Absorptionsbande und mit dem Brechungsindex n_0 des Lösungsmittels, in welchem die Absorption gemessen wird, verknüpft durch

$$f = \frac{m_0 c}{\pi e_0^2} \frac{10^3 \times 2,303}{N_L} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 \int k_\nu d\nu \simeq 2,54 \times 10^{-19} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 k_{\max} \Theta \quad (26)$$

In unserem Falle ergibt sich aus der mitgeteilten Absorption und dem Brechungsindex $n_0 = 1,44$ des Lösungsmittels (H_2SO_4 konz.) bei $\lambda = 2700 \text{ \AA}$:

$$f = 7,8 \times 10^{-3} \quad (27)$$

Für k_{12}/fm haben wir also insgesamt

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = 3,6 \times 10^{31} \quad (28)$$

Diese Grösse ist nach (25) gleich dem Produkt von e_0^2/m_0 (e_0 ist die Ladung, m_0 die Masse eines Elektrons) mit dem Faktor

$$3 \frac{a^2}{d^2 + 2a^2} \frac{1}{\sqrt{(d^2 + 2a^2)^3}}$$

Der erstgenannte Faktor ist eine universelle Konstante, während der zweite nur von den Abmessungen des Modells abhängt. Es muss also bis zu einem gewissen Grade möglich sein, die erhaltenen Ergebnisse zu Angaben über die Effektivwerte der Grössen d und a zu verwenden. Eine ähnliche Auswertung ist bereits früher im Anschluss an die Untersuchungen von anorganischen Verbindungen gemacht worden¹⁾; wir werden auf den Vergleich mit jenen Ergebnissen noch zurückkommen.

Allgemeines über Effektivwerte d_g und d_k . Bevor wir eine zahlenmässige Auswertung von (25) und (28) vornehmen, machen wir eine grundsätzliche und allgemeine Feststellung über die effektiven Werte von d , welche in (5) einerseits, (25) anderseits einzusetzen sind. Wir stellen zuerst fest, dass k_{12}/fm proportional $(1/\text{Abstand})^3$ ist. Das rührt davon her, dass ganz allgemein die potentielle Energie zweier Dipole von der Grösse μ_1 und μ_2 , die sich in einem Abstände d_{12} voneinander befinden, proportional $\mu_1 \mu_2 / d_{12}^3$ ist, gegebenenfalls mit einem vom Orientierungswinkel abhängigen Proportionalitätsfaktor.

Das in Fig. 5 zugrunde gelegte Modell ist nun, wie schon in Abschnitt 2b kurz angedeutet wurde, in einem wichtigen Punkte von der wirklichen Molekel verschieden, darin nämlich, dass im Modell Fig. 5 punktförmig lokalisierte Resonatoren angenommen wurden, während die Elektronen und damit auch das elektrische Streumoment in der wirklichen Molekel stetig ausgebreitet sind. Wenn es sich um die Koppelungsenergie zwischen den in zwei verschiedenen Molekelteilen stattfindenden Schwingungen handelt, so ist an die Stelle von $\mu_1 \mu_2 / d_{12}^3$ in Wirklichkeit ein Integral zu setzen. Dabei werden diejenigen Volumenelementpaare, zwischen denen ein kleiner Abstand r_{12} besteht, besonders ins Gewicht fallen. Damit wird verständlich, dass für d_k (effektiver Koppelungsabstand) ein Wert einzusetzen ist, welcher wesentlich kleiner ist als der Abstand der Massenschwerpunkte der in Wechselwirkung stehenden Gruppen.

Grundsätzlich anders gestaltet sich die Bildung des Mittel- oder Effektivwertes von d_g bei der Berechnung des Anisotropiefaktors g aus dem Abstand der zur Absorptionsbande gehörenden Komponenten des Streumoments: Nach Gleichung (5) ist der Betrag von g_0 gleich $2\pi \cdot d_g / \lambda_0$. Sind die Komponenten des Streumomentes räumlich ausgebreitet, etwa so, dass in einem dem ersten Molekelteil zugehörenden Raumteil $d\tau_1$ das Moment $\beta d\tau_1$, in einem dem zweiten Molekelteil angehörenden Raumelement $d\tau_2$ das Moment $\beta_2 d\tau_2$ vorhanden ist, so würde entsprechend

$$g = \frac{2\pi}{\lambda} \iint \beta_1 \beta_2 r_{12} d\tau_1 d\tau_2 \quad (29)$$

D. h.: Bei der Berechnung des Anisotropiefaktors ist praktisch genommen $d_g = \bar{r}_{12}$, ungefähr gleich dem Abstand der Massenschwerpunkte der in Wechselwirkung stehenden Gruppen.

Zusammenfassend sehen wir: Die effektiven Koppelungsabstände d_k sind, wenn wir die räumliche Ausbreitung der Elektrizität in den Molekelteilen berücksichtigen, wesentlich kleiner, die Abstände d_g dagegen ungefähr gleich den Abständen der in Wechselwirkung stehenden Gruppen zu setzen.

¹⁾ W. Kuhn und K. Bein, Z. physikal. Ch. [B.] **24**, 335 (1934).

Wir kehren jetzt zur Auswertung von (25) zurück und setzen, indem wir das Ergebnis der vorstehenden Überlegung berücksichtigen und ähnlich wie es früher bei anorganischen Komplexverbindungen geschehen war, die Grösse d in (25) etwa gleich $d_k = 0,5 \times 10^{-8}$ cm und erhalten durch Einsetzen der Zahlenwerte

$$a = 0,04 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (30)$$

Dies ist eine für einen innermolekularen Abstand auffällig kleine Grösse, ist doch a nach diesen Schätzungen rund 10mal kleiner als der Abstand d_k . Anhand von Fig. 5 gedeutet heisst das: Der Schwerpunkt des Resonators, welcher für die Absorptionsbande 2700 Å in jedem Toluidinrest des Modells Fig. 5 betätigt wird, liegt nahezu, jedoch nicht ganz auf der Längsachse des Ditoluidyls. Die Zentren der Doppelpfeile in Fig. 5, S. 1090 sollten, richtig eingetragen, von der Längsachse der Molekel nur um etwa $1/30$ eines C-C-Abstandes entfernt liegen. Dieses Ergebnis ist, wenn wir die Strukturformel der Verbindung betrachten, ziemlich plausibel; vermutlich liegt der Schwerpunkt des Streumoments, wie in Fig. 5 angedeutet, von der Längsachse der Molekel aus in Richtung nach der NH_2 -Gruppe zu verschoben, indem die NH_2 -Gruppe bekanntlich in optischer Hinsicht, etwa bei der Verschiebung der Phenylabsorption gegen das Sichtbare, einen stärkeren Einfluss ausübt als die CH_3 -Gruppe.

Die modellmässig plausible Kleinheit der Grösse a (Abstand der Schwerpunkte der Resonatoren von der Längsachse der Diphenylverbindung) ist, wie ein Blick auf die Beziehung (25) zeigt, offenbar der Schlüssel zum Verständnis der bei unserer Verbindung gefundenen besonderen Kleinheit des Koppelungskoeffizienten k_{12} . Mit $a = 0$ würde tatsächlich nach (25) auch $k_{12} = 0$ werden. Nachdem jetzt die Kleinheit von a festgestellt ist, können wir offenbar für alle weiteren Betrachtungen in (25) $2a^2$ neben d^2 vernachlässigen. An Stelle von (25) erhalten wir dann die einfachere Beziehung

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = 3 \frac{e_0^2}{m_0} \frac{1}{d^3} \frac{a^2}{d^2} \quad (31)$$

Wir bemerken im Anschluss an (31): Bei Resonatoren, welche parallel zueinander schwingend im Abstände d angebracht sind, wäre allgemein die Koppelungsgrösse $k_{12} m_0 / f m e_0^2$ von der Grössenordnung $1/d^3$. Bei unserer Verbindung (Fig. 5), bei welcher die Resonatoren senkrecht zueinander schwingen, ist diese Grösse nach (31) ebenfalls gleich $1/d^3$, jedoch multipliziert mit der nach vorstehendem sehr kleinen Grösse a^2/d^2 . Die Herabsetzung der effektiven Koppelung gegenüber der normalerweise (bei parallel schwingenden Resonatoren) zu erwartenden kommt dadurch besonders klar zum Ausdruck.

10. Vergleich der effektiven Koppelungswerte mit den bei anorganischen Komplexverbindungen gefundenen Werten.

Die besondere Kleinheit des bei der Verbindung I gefundenen Koppelungskoeffizienten erhellt auch aus einem Vergleich mit den in früheren Arbeiten (l. c.) bei anorganischen Komplexverbindungen

gefundenen Koppelungswerten. Für diesen Vergleich eignet sich, wie wir bei (25) und (31) gesehen haben, die Grösse k_{12}/mf , bzw., wenn die Koppelung zwischen 2 in bezug auf Frequenz und Intensität verschiedenen Resonatoren stattfindet, die Grösse

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1}{\sqrt{f_1 f_2}}$$

Beim Kalium-trioxalato-kobaltiat können 2 derartige Koppelungsgrössen unterschieden werden:

1. zwischen Zentralatom und Oxalsäure. Wir nannten sie l. c. die zentrale Koppelung, eine Wechselwirkung zwischen zwei chemisch direkt aneinandergebundenen Atomgruppen.

Hier war (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex des Einbettungsmediums)

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2 f_1 f_2}} = 1,4 \times 10^{33} \quad (32)$$

2. zwischen den voneinander weiter entfernten, aneinander nicht unmittelbar gebundenen Oxalsäuregruppen. Wir nannten sie die periphere Koppelung. Für diese war (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex)

$$\frac{k_{12}}{m_1 f_1} = 9,5 \times 10^{31} \quad (33)$$

Bei Berücksichtigung des Brechungsindex des Einbettungsmediums treten an Stelle dieser Zahlen in (32) und (33) die Werte $1,7 \times 10^{33}$ und $1,2 \times 10^{32}$. Der Vergleich dieser Zahlen mit (28) zeigt nun: die Koppelung zwischen den unmittelbar chemisch aneinander gebundenen Phenylresten im Ditoluidyl ist etwa 40mal kleiner als die Koppelung zwischen den im Kalium-trioxalato-kobaltiat miteinander verbundenen Teilen: Zentralatom und Oxalsäure. Sie ist kaum halb so gross wie die Koppelung zwischen den im Kalium-trioxalato-kobaltiat nicht aneinander gebundenen, peripher angebrachten Oxalsäureresten.

Wir möchten auf diesen Vergleich besonderes Gewicht legen; handelt es sich doch um eine Gegenüberstellung von Messwerten, nicht um mit Hypothesen belastete theoretische Rechnungen.

Auch dieser Vergleich bestätigt unsere Feststellung, dass die zwischen den gekreuzten Phenylresten im Ditoluidyl vorhandene Koppelung ausserordentlich klein ist und dies wiederum verweist auf die Kleinheit von a/d in (31) als Erklärung dieser Tatsache.

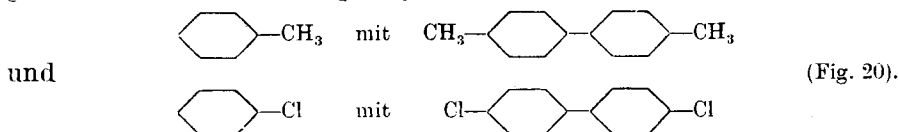
11. Vergleich der Koppelung bei komplanaren und nichtkomplanaren Diphenylverbindungen an Hand der Absorptionsspektren.

Die Kleinheit der Koppelung bei 2,2'-Dimethyl-6,6'-diaminodiphenyl und ähnlichen Diphenylverbindungen wird auch deutlich,

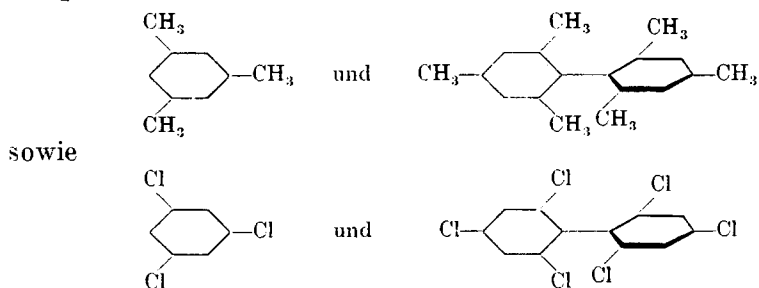
wenn wir die Absorptionsspektren verschiedener Diphenylverbindungen vergleichen mit den Absorptionsspektren der Benzolderivate, aus denen die Diphenylverbindungen aufgebaut sind. Ein solcher Vergleich ist, an andern Beispielen, bereits von anderer Seite durchgeführt worden:

*Pickett, Walter und France*¹⁾ stellen beim Vergleich der Absorptionsspektren von Benzolderivaten mit denen der Diphenylverbindungen folgendes fest:

1. Bei denjenigen Diphenylverbindungen, bei welchen die beiden Benzolebenen parallel zueinander, also komplanar liegen, ist die Absorptionsbande um ein Vielfaches (ca. 100faches) intensiver als die Absorptionsbande der einfachen Benzolderivate, aus denen die Diphenylverbindung zusammengesetzt ist. Die Lage der Absorptionsbande ist dabei nur wenig verschoben. Beispiele hierfür sind der Vergleich von Benzol mit Diphenyl, oder der von



2. Bei denjenigen Diphenylverbindungen, bei welchen die beiden Benzolebenen infolge sterischer Hinderung nicht komplanar zueinander liegen können, ist die Intensität der Absorptionsbande gegenüber der Intensität der entsprechenden Bande des Benzolderivates nur ungefähr um einen Faktor 2 bis 3 verstärkt. Auch bei diesen Verbindungen ist die Lage des Absorptionsmaximums nur wenig gegenüber dem der einfachen Benzolverbindung verschoben. Von den genannten Autoren wurde dieser Fall verwirklicht gefunden an den Beispielen



Sämtliche von uns untersuchten optisch aktiven Diphenylverbindungen fügen sich, da aktive Diphenylverbindungen nicht komplanar sein können, dieser Gesetzmässigkeit ein. Man überzeugt sich hiervon durch Betrachtung der Figuren 9, 11, 15 und 16 und Vergleich derselben mit Fig. 20. Tatsächlich liegt für die in Fig. 9, 11, 15 und

¹⁾ L. W. Pickett, G. F. Walter und H. France, Am. Soc. 58, 2296 (1936).

16 behandelten Verbindungspaare das Verhältnis k_2/k_1 (Absorptionskoeffizient der Diphenylverbindung geteilt durch den Absorptionskoeffizienten des Benzolderivats) zwischen 2,1 und 3,7, während dasselbe Verhältnis für die Beispiele von Fig. 20 etwa gleich 160 ist.

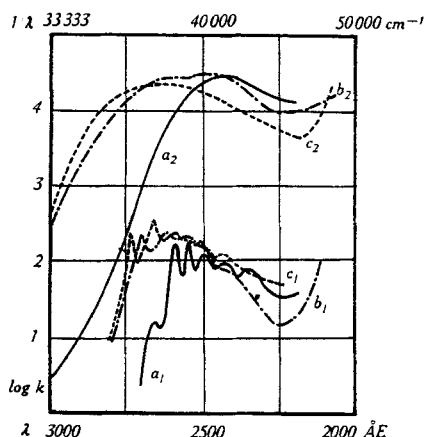
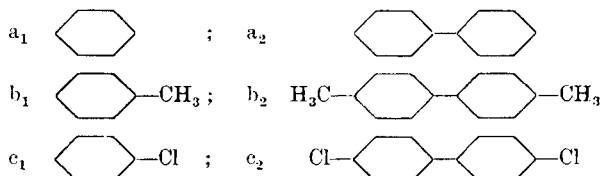


Fig. 20.

Vergleich der Absorptionsspektren einiger Diphenylverbindungen mit denen von Benzolderivaten, aus denen die Diphenylverbindungen aufgebaut sind:



(Nach Pickett, Waller und France, l. c.) Für alle 3 Beispiele ist $\Delta \log k$ etwa gleich 2,2; entsprechend $k_2/k_1 \simeq 160$.

Die starke Wechselwirkung, welche nach Regel 1 bei den komplanaren Diphenylverbindungen zwischen den beiden Phenylresten vorgefunden wird, steht in Übereinstimmung mit neueren Anschauungen über die Bindungsweise der Elektronen in aromatischen Verbindungen wie überhaupt in Verbindungen mit konjugierten Systemen, wobei zu bemerken ist, dass die beiden Benzolkern im komplanaren Diphenyl zu einem einzigen konjugierten System, innerhalb dessen ein intensiver Elektronenaustausch vorhanden ist, zusammengeschlossen sind.

Wenn die Benzolebenen in den Diphenylverbindungen infolge sterischer Effekte gezwungen sind, sich nahezu senkrecht zueinander zu stellen, ist offenbar die Möglichkeit, zwischen beiden Benzolkernen eine Mehrzahl von Bindungselektronen in symmetrischer Weise zu verteilen, zerstört und damit auch die intensive optische Wechselwirkung. Damit ist das von uns im Abschnitt 9 angewandte Verfahren

nahegelegt, die optische Wechselwirkung bei den gekreuzten Diphenylverbindungen auf den von den Polarisierbarkeiten herührenden Anteil, allerdings unter Berücksichtigung der Frequenzgleichheit, zu reduzieren.

12. Modellmässige Verfeinerungen.

Im Anschluss an diese Überlegungen erkennen wir die Möglichkeit und Notwendigkeit, das in Fig. 5 zugrunde gelegte Modell etwas zu präzisieren und zu verfeinern. Wir sehen insbesondere, dass der Ansatz (25) bzw. (31) für den Koppelungskoeffizienten nur so lange richtig bleibt, als

I. die Richtung des der Absorptionsbande entsprechenden schwingenden Streumomentes am Punkte 1 des Modells Fig. 21 genau in der x-Richtung, also in der Benzolebene, senkrecht zur Diphenylachse orientiert ist und

II. die beiden Benzolebenen genau senkrecht aufeinanderstehen.

Da der Koppelungskoeffizient wegen der Kleinheit von a/d (Gl. 31) ausserordentlich klein ist, müssen wir damit rechnen, dass Betrag und Vorzeichen durch Abweichungen des Modells von den Voraussetzungen I und II beeinflusst werden können.

Eine diesbezügliche Untersuchung zeigt nun folgendes: Das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten und damit das Vorzeichen der Frequenzverschiebung δ und das Vorzeichen des *Cotton*-Effektes der langwelligsten Absorptionsbande ist von der genauen Erfüllung der Bedingung I bis zu recht guten Näherungen nicht abhängig. Auch das Vorzeichen von a (Strecke, um die der Schwerpunkt des Streumomentes aus der Diphenylachse heraus verschoben liegt (Fig. 5 und 21)) hat auf das Vorzeichen von k_{12} keinen Einfluss (k_{12} ist ja nach (25) proportional a^2). Ebenso wird das Vorzeichen von k_{12} nicht berührt, wenn das Streumoment nicht genau senkrecht zur Längsachse der Diphenylverbindung steht (wenn es nicht in die x-y-Ebene der Figur 5 weist, sondern wenn es mit der Längsachse (z-Richtung in Fig. 5) anstatt des Winkels $\pi/2$ einen Winkel $\pi/2 - \vartheta$ einschliesst (Fig. 21)). Anstatt der Beziehung (31) erhält man in diesem Falle

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = \frac{e_n^2}{m_0} \frac{1}{d_k^3} \left(3 \frac{a^2}{d_k^2} + 2 \sin^2 \vartheta \right) \quad (34)$$

Von der Grösse und dem Vorzeichen des Winkels ϑ würde also tatsächlich das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten nicht betroffen.

Dagegen kann die Grösse und unter Umständen sogar das Vorzeichen von k_{12} durch nicht genaue Erfüllung der vorhin genannten Bedingung II (Senkrechtheit der beiden Benzolebenen) betroffen werden. Bilden die beiden Benzolebenen miteinander anstatt des Winkels $\pi/2$

einen Winkel $\pi/2 - \varphi$ [φ positiv, wenn in Fig. 5 die NH_2 -Gruppen, also die gleichnamigen Gruppen, einander genähert werden], so tritt an Stelle (31) die Beziehung¹⁾

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = \frac{e_0^2}{m_0} \frac{1}{d_k^3} \left[3 \frac{a^2}{d_k^2} + 2 \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta \sin \varphi \right] \quad (35)$$

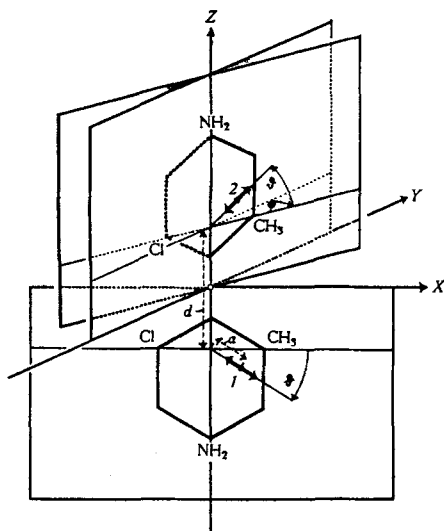


Fig. 21.

Das Vorzeichen des von der Nichtsenkrechtstellung der Ebenen herrührenden Zusatzterms ist also vom Vorzeichen von φ abhängig und damit ist eine Umkehrung des Vorzeichens des Koppelungskoeffizienten und damit des Drehungsvorzeichens der dem sichtbaren nächstgelegenen Absorptionsbande möglich. Dieser Punkt wird im nachfolgenden bei der Besprechung des Einflusses von Substitutionen auf das Drehungsvorzeichen sowie bei der Abschätzung der absoluten Konfiguration unserer Verbindungen von Wichtigkeit sein.

Der Vollständigkeit halber: Wir erwägen noch eine weitere Möglichkeit einer Abweichung der wirklichen Molekel von der Bedingung I. Die Abweichung soll darin bestehen, dass das schwingende Streumoment z. B. am Punkte 1 des Modells Fig. 21 gar nicht in die x-Richtung oder in die x-z-Richtung weist, dass es vielmehr in jedem der beiden Benzolkerne senkrecht zur Benzolebene steht; es würde dann in der untern Hälfte des Modells Fig. 21 in die y-Richtung, in der obren Molekelhälfte entsprechend in die x-Richtung weisen (in Fig. 21 nicht eingezeichnet). Wie man sich leicht überzeugt, würde sich in diesem Falle anstatt eines positiven Koppelungskoeffizienten

¹⁾ Die Beziehung (35) gilt für kleine Werte von φ und ϑ , d. h. praktisch genommen für Werte dieser Winkel, die unterhalb 15—20° liegen. Bei grösseren Werten von φ und ϑ sind in der Reihenentwicklung weitere Glieder zu berücksichtigen. Bis zu Werten von etwa 30° würde beispielsweise zu setzen sein:

$$\frac{1}{f} \frac{k_{12}}{m} = \frac{e_0^2}{m_0} \frac{1}{d_k^3} \left[3 \frac{a^2}{d_k^2} + 2 \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta \sin \varphi + \frac{6a}{d_k} \left\{ \sin^2 \vartheta (\sin^2 \vartheta - \cos^2 \vartheta \sin \varphi) \right\} \right]$$

(31) für das Modell Fig. 5 ein negativer Koppelungskoeffizient ergeben. Dies wiederum würde auf eine Umkehrung des Drehungsvorzeichens und auf eine Umkehrung in der Voraussage der absoluten Konfiguration hinauskommen.

Wir können aber eben unter Zuziehung der experimentell bestimmten Polarisierbarkeiten leicht zeigen, dass dieser Fall (also der, dass in der dem Sichtbaren nächstgelegenen Phenylabsorptionsbande ein zur Benzolebene senkrecht stehendes schwingendes elektrisches Moment existiert) im höchsten Masse unwahrscheinlich ist. Das Argument der Polarisierbarkeiten ist in ähnlichen Fällen bereits von *W. Kuhn* benützt worden. Es ist aber, wie kürzlich vorgebrachte kritische Bemerkungen von *E. Hückel*¹⁾ zeigen, nicht immer richtig verstanden worden.

In unserem Falle besteht das Argument in folgendem: Es ist für den Benzoldampf festgestellt, dass die Polarisierbarkeit für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Benzolebene schwingt, gleich $\alpha_{||} = 123 \times 10^{25}$ ist, für Licht dagegen, dessen elektrischer Vektor senkrecht dazu schwingt, gleich $\alpha_{\perp} = 63,5 \times 10^{25}$ ²⁾. Die optische Polarisierbarkeit in der Benzolebene ist also rund doppelt so gross als diejenige senkrecht dazu. Nun hängen aber die Polarisierbarkeiten $\alpha_{||}$ und α_{\perp} für die Frequenz ν allgemein mit den Oszillatorenstärken f_i und den zugehörigen Eigenfrequenzen ν_i zusammen, gemäss

$$\alpha_{||} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e^2}{m_0} \sum_i \frac{f_{i,||}}{\nu_{i,||}^2 - \nu^2} \quad (36)$$

und

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e_0^2}{m_0} \sum_i \frac{f_{i,\perp}}{\nu_{i,\perp}^2 - \nu^2} \quad (37)$$

Andererseits ist gemäss einem Summensatz von *W. Kuhn*³⁾ und *W. Thomas*⁴⁾:

$$\sum_i f_{i,||} = \sum_i f_{i,\perp} \quad (38)$$

Wenn daher die Summe der Zähler in (36) und (37) rechts übereinstimmt, trotzdem aber $\alpha_{||}$ 2mal grösser als α_{\perp} ist, so müssen die $\nu_{i,||}$ im Durchschnitt kleiner als die $\nu_{i,\perp}$ sein, d. h. es müssen die Absorptionsbanden, bei welchen die Schwingung parallel zur Benzolebene erfolgt, im ganzen näher am Sichtbaren liegen als diejenigen, bei welchen die Schwingung senkrecht zur Benzolebene erfolgt. Das Argument ist um so zwingender, je stärker die in Frage stehende, dem Sichtbaren zunächst gelegene Absorptionsbande ist (weil deren Beitrag zur Polarisierbarkeit der Substanz im Sichtbaren um so grösser ist, je grösser die der Bande entsprechende Oszillatorenstärke f ist). Die Folgerung lässt sich auf andere, analog geartete Fälle übertragen:

Die dem Sichtbaren am nächsten liegende Absorptionsbande einer Verbindung oder eines Chromophors wird in der Regel in der Richtung der grössten Polarisierbarkeit der Verbindung bzw. des Chromophors schwingen.

Die Regel wird dadurch weiter gestützt, dass der quadratische *Stark*-Effekt dieselbe Erscheinung hervorruft: Die am meisten gegen das Langwellige verschobene Komponente schwingt in der Feldrichtung. Dies seinerseits gibt dazu Anlass, dass die Feldrichtung mit der Richtung höherer Polarisierbarkeit der Molekel oder des Atoms übereinstimmt.

Etwas Ähnliches trifft zu, wenn zwei gleiche oder ungleiche, zunächst isotrope Resonatoren oder Atome einander genähert werden: Unter der Wirkung der eintretenden Koppelung wird die Entartung aufgehoben, die langwelligsten Schwingungen

¹⁾ *E. Hückel*, Z. El. Ch. **50**, 13 (1944).

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei *H. A. Stuart*, Molekülstruktur, S. 222, Berlin 1934.

³⁾ *W. Kuhn*, Z. Physik **33**, 408 (1925).

⁴⁾ *W. Thomas*, Naturwiss. **13**, 627 (1925).

erfolgen in Richtung der Kernverbindungsline und in derselben Richtung liegt auch die grösste Polarisierbarkeit des entstehenden gekoppelten Systems.

Dieselbe Regel scheint auch, wenn chemische Bindung eintritt, bestehen zu bleiben. In allen bisher genauer untersuchten 2-atomigen Molekeln ist, soweit uns bekannt ist¹⁾, die Kernverbindungsline auch die Linie grösster Polarisierbarkeit und damit wohl in den meisten Fällen die Richtung, in welcher die langwelligsten Absorptionsbanden schwingen. Auch die Paraffinkohlenwasserstoffe sind in der Kettenrichtung stärker polarisierbar als senkrecht dazu; alle aromatischen Verbindungen sind in der Ringebene stärker polarisierbar als senkrecht dazu.

Aus solchen Erwägungen war bei einer Abschätzung der absoluten Konfiguration von Di-brenztraubensäure-pentaerythrit²⁾ angenommen worden, dass die langwelligste Absorptionsbande in der durch die Bindung C—COOH gegebenen Richtung schwingt. Die Annahme ist, wenn man überhaupt über die Schwingungsrichtung in der chromophoren Gruppe und damit sekundär über die absolute Konfiguration eine Prognose stellen will, die einzige, welche durch allgemeine Argumente begründet werden kann; sie ist nicht streng bewiesen, ist aber kein ganz willkürlicher Ansatz, wie es in der Beschreibung von E. Hückel, offenbar infolge eines Missverständnisses, dargestellt wird.

Im Falle der Phenylreste, wie sie in den Verbindungen I und II (Fig. 5 und 21) vorliegen, brauchen die Polarisierbarkeiten nicht auf Grund allgemeiner Argumente gegeneinander abgeschätzt zu werden, weil bei derartigen Verbindungen, wie durch Hinweis auf die Zusammenstellung bei H. A. Stuart gezeigt wurde, tatsächliche Messungen vorliegen. Infolgedessen ist hier das Argument dafür, dass die langwelligste Absorptionsbande in der durch den Benzolring bestimmten Ebene schwingen werde, ganz besonders überzeugend. Jede andere Annahme würde auf eine Ignorierung der bisher bekannten tatsächlichen Eigenschaften der Verbindung hinauslaufen.

Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig erwähnt, dass die Bedingungen, welche in realen Molekeln Schwingungsbilder vom Typus Fig. 3 hervorbringen, von W. Kuhn schon vor Berechnung von Modellen vom Typus Fig. 5 ausführlich diskutiert wurden³⁾; es scheint dies ebenfalls Herrn Hückel entgangen zu sein, indem er l. c. angibt, der Übergang von Fig. 3 zu Fig. 5 sei von W. Kuhn gewissermassen stillschweigend und ohne Klarlegung der Situation vorgenommen worden.

Schliesslich sei noch kurz auf einen Punkt der Kritik eingegangen, welche E. Hückel an den Betrachtungen von W. Kuhn⁴⁾ über die absolute Konfiguration von Methyläthylcarbinol vorbringt⁵⁾. Um die Unzuverlässigkeit der Berechnung zu beweisen, stellt er dem Ergebnis von W. Kuhn das Ergebnis von Berechnungen gegenüber, welche Kirkwood⁶⁾ unter verschiedenen Annahmen erhalten hat. Nun wird aber bei diesen letzteren Berechnungen die C—O—H-Gruppe als rotations-symmetrisch betrachtet, was sie unter keinen Umständen ist. Wie von W. Kuhn bei der Begründung seines Modelles an Hand der Literatur in Erinnerung gebracht wurde, ist die Gruppe C—OH gewinkelt und besitzt im Falle des Methylalkohols in der durch die Atome C, O und H definierten Ebene eine Polarisierbarkeit, welche rund 1,4 mal grösser ist als in der dazu senkrechten Richtung. Im Sinne der vorstehend gegebenen Überlegungen zwingt dies dazu, für die langwelligste Absorptionsbande der Verbindung eine in der Gegend des Sauerstoffatoms lokalisierte, in der Richtung des Dipolmomentes liegende Schwingungsrichtung anzunehmen. Schon in der zitierten Arbeit wurde von W. Kuhn darauf hingewiesen, dass die Hydroxylgruppe im Methyläthylcarbinol in dem Sinne als um die C—O-Bindung frei

¹⁾ Vgl. etwa die vorhin zitierte Zusammenstellung bei H. A. Stuart.

²⁾ W. Kuhn und K. Bein, Z. physikal. Ch. [B] **24**, 335 (1934).

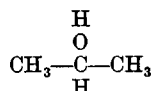
³⁾ W. Kuhn, Chem. Weekblad **28**, 517 (1931).

⁴⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [B] **31**, 22 (1938).

⁵⁾ Siehe ebenso W. Hückel, A. **549**, 95 (1941).

⁶⁾ J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **5**, 479 (1937); **7**, 138 (1939).

drehbar anzunehmen ist, dass Stellungsisomere bei Zimmertemperatur nicht isoliert werden können. Ebenso sicher ist es aber, dass die verschiedenen Winkelstellungen ungleich häufig sind. Auch beim Äthan sind ja die bei Drehung um die C—C-Bindung auftretenden Energiedifferenzen von der Grössenordnung von tausend bis einigen tausend Kalorien pro Mol, und zwar in solcher Weise, dass ein Energiemaximum vorhanden ist, wenn die an den beiden C-Atomen gebundenen Wasserstoffatome einander genau gegenüberstehen, ein Energieminimum dann, wenn die eine CH₃-Gruppe aus dieser Stellung heraus um die Verbindungslinien C—C als Achse um 60° gedreht ist, so dass einem H-Atom der ersten CH₃-Gruppe eine Wasserstofflücke an der andern CH₃-Gruppe gegenübersteht. Entsprechend werden wir etwa beim Isopropylalkohol



und entsprechend überhaupt bei sekundären Alkoholen anzunehmen haben, dass bei der Drehung der (gewinkelten) OH-Gruppe um die Verbindungslinie C—O als Achse die Energieminima da liegen werden, wo der Hydroxylwasserstoff den von den benachbarten CH₃-Gruppen beanspruchten Raum meidet, was zwangsläufig zu der von *W. Kuhn* in der genannten Arbeit zugrunde gelegten Annahme führt.

Dieses Argument der Raumerfüllung erhält noch grösseres Gewicht, wenn die OH-Gruppe im Methyläthylcarbinol durch die OCH₃-Gruppe ersetzt wird. Wir würden also die Erwartung aussprechen, dass die gewinkelte OH-Gruppe im Carbinol und die ebenfalls gewinkelte OCH₃-Gruppe in dem aus dem Carbinol entstehenden Methyläther je dieselbe Vorzugsorientierung besitzen wird. (Also: Hydroxylwasserstoff bzw. ätherische Methylgruppe in der durch H, C und O definierten Ebene.) Da sowohl die Gruppe COH als auch die Gruppe COCH₃ in bezug auf die Richtung maximaler Polarisierbarkeit und damit voraussichtlich in bezug auf die Orientierung der Schwingungsrichtung der langwelligsten OH- bzw. OCH₃-Absorptionsbande übereinstimmen, würde die Betrachtung, welche zu einer Voraussage der absoluten Konfiguration von Methyläthylcarbinol geführt hat, wörtlich und mit demselben Ergebnis auf den Methyläther des Methyläthylcarbinols zu übertragen sein. Wir erhalten also die Voraussage, dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im Methyläthylcarbinol und andern optisch aktiven aliphatischen sekundären Alkoholen zu keiner Änderung des Drehungsvorzeichens im Sichtbaren führt. Wir haben Versuche in Angriff genommen, um diese Voraussage experimentell zu prüfen. Wenn sie sich bestätigt, dürfen wir die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Methyläthylcarbinols als gefestigt ansehen; bei Nichtzutreffen der Voraussage müssten wir sie als gänzlich zweifelhaft betrachten.

Auf keinen Fall halten wir es für zulässig, die Winkelung der COH-Gruppen im Methyläthylcarbinol und die Existenz von Vorzugsstellungen des Hydroxylwasserstoffs überhaupt zu vernachlässigen.

Wenn sich *Kirkwood* und in einer andern Arbeit z. T. auch *Gorin*, *Walter* und *Eyring*¹⁾ über solche Bedenken hinwegsetzen, so glauben wir, dass zwar interessante Rechnungen möglich sind, dass aber die realen Beziehungen zum Problem des Methyläthylcarbinols wegfallen. Es ist tatsächlich von *W. Kuhn* l. c. gezeigt worden, dass die Winkelung und Orientierung der Hydroxylgruppe grundsätzlich dazu führt, dass ein Drehungsbeitrag der Absorptionsbande schon in der zweiten und nicht erst in der dritten Näherung auftritt²⁾. Die von den amerikanischen Autoren vorgenommene rechnerische Bestimmung einer Drehung des Modells in der dritten Näherung läuft also darauf hinaus, dass die Orientierung des Streumomentes beispielsweise der OH-Absorptionsbande nicht

¹⁾ *E. Gorin, J. Walter und H. Eyring*, J. Chem. Phys. **6**, 824 (1938).

²⁾ Zusätzlich sei bemerkt: Wenn man die am Kohlenstoffgerüst des Methyläthylcarbinols auftretende Anisotropie der Polarisierbarkeit in der Weise, wie es vorhin angedeutet wurde, abschätzt, so findet man, dass die Richtung maximaler Polarisierbarkeit

aus dem bekannten physikalischen Verhalten der Gruppe entnommen, sondern aus der Wechselwirkung höherer Näherung der Gruppen eines fragwürdigen, nicht gewinkelten Modells berechnet wird.

Wir glauben, als einen wichtigen Vorteil der von *W. Kuhn* durchgeführten Abschätzung der absoluten Konfiguration des Methyläthylcarbinols gerade den Umstand betrachten zu dürfen, dass die Betrachtung sich auf den Drehungsbeitrag einer bestimmten chromophoren Gruppe (der OH-Gruppe im Methyläthylcarbinol), nicht auf die Gesamtdrehung der Molekel bezieht und dass sich dieser Drehungsbeitrag schon als Effekt in erster oder zweiter Näherung einstellt. Durch diese Umstände ist nämlich die Gefahr dafür, dass das Modell über das, was es geben kann, hinaus beansprucht wird, ganz bedeutend herabgesetzt. Demgegenüber müsste bei dem Versuch, die Gesamtdrehung der Molekel als Summe der Drehungsbeiträge der sämtlichen Absorptionsbanden zu errechnen, eine Vielzahl von experimentell ganz oder fast unbekannten Daten (Lage, Intensität und Orientierung der Absorptionsbanden im *Schumann*-Gebiet) benützt bzw. vorausgesetzt werden.

Es sei in diesem Zusammenhang angefügt, dass die Aussagen, die auf Grund der Polarisierbarkeitswechselwirkung gemacht werden, in dem Falle, in welchem chromophore Gruppen begrenzter Ausdehnung mit benachbarten Gruppen in Wechselwirkung treten, im allgemeinen durch Effekte, welche im Rahmen der Einelektronentheorie auftreten, nur wenig gestört werden. Die von der Polarisierbarkeitswechselwirkung herrührenden Effekte erstrecken sich ja, insbesondere wenn es sich um Effekte erster Ordnung handelt, infolge der grossen Reichweite der Polarisierbarkeitswechselwirkung (Kräfte proportional $1/r$) über grosse Bereiche d_g der Molekel, während die entsprechenden Abstände im Rahmen der Einelektronentheorie bei chromophoren Gruppen begrenzter Ausdehnung (exponentielle Abnahme der Elektronendichte) klein bleiben.

Auf Grund solcher Überlegungen glauben wir den von *W. Kuhn* gegebenen Aussagen über absolute Konfiguration, insbesondere bei den anorganischen Komplexverbindungen und bei der Milchsäure ein grosses Mass an Wahrscheinlichkeit beimessen zu können, ebenso in ziemlich hohem Grade den nachstehenden Betrachtungen über die Diphenylverbindungen.

13. Einfluss von Substitutionen auf das Drehungsvorzeichen einiger Diphenylverbindungen. Abschätzung der absoluten Konfiguration.

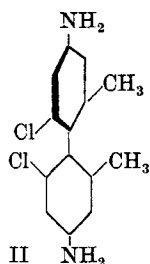
Ausser der Absorption, dem Zirkulardichroismus und der Rotationsdispersion von Ditoluidyl haben wir in Teil I dieser Arbeit auch die optische Absorption und die Rotationsdispersion einiger weiterer Diphenylverbindungen angegeben (Fig. 6—16). Über die Absorptionsspektren ist das Wesentlichste in Abschnitt 11 mitgeteilt worden.

Wegen der Kleinheit des Anisotropiefaktors war bei diesen Verbindungen eine Messung der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus im Innern der Absorptionsbanden nicht möglich (vgl. die Einleitung zu Abschnitt 7). Infolgedessen können wir mit Sicherheit nur behaupten, dass der Anisotropiefaktor bei allen weiteren von uns untersuchten Verbindungen kleiner als etwa 0,001 ist.

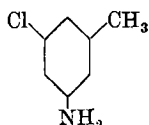
am asymmetrischen C-Atom von diesem Atom aus nach der C_2H_5 -Gruppe gerichtet ist. Ersetzen wir demgemäss das C-Gerüst durch einen am Orte des asymmetrischen C-Atoms befindlichen, in Richtung nach der C_2H_5 -Gruppe schwingenden Resonator, so erhält man bei der Wechselwirkung der chromophoren anisotropen COH-Schwingung mit diesem Resonator schon in erster Näherung eine optische Aktivität, deren Vorzeichen mit dem von *W. Kuhn* l. c. berechneten übereinstimmt.

Im vorigen Abschnitt (Nr. 12) wurden mehrere Gründe klar gemacht, durch welche die besondere Kleinheit des Anisotropiefaktors modellmässig gedeutet werden kann. Wir werden auf Grund dieser Gesichtspunkte die an den weiteren Verbindungen beobachteten Eigenschaften diskutieren:

Bei der Verbindung



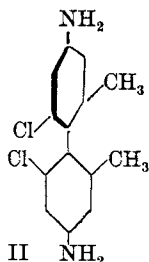
ist es im Gegensatz zur Verbindung I (Ditoluidyl) nicht mehr wahrscheinlich, dass die langwelligste Absorptionsbande der Gruppe



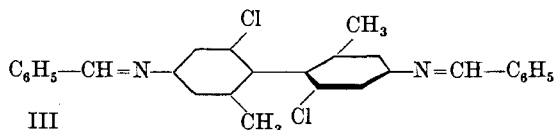
in der Richtung $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ (x-Richtung in Punkt 1 der Fig. 21) schwingt. Die Schwingung in der Verbindung II, wie auch in dem durch Halbierung entstehenden m-Chlortoluidin dürfte vielmehr eine starke Komponente in der Richtung der Längsachse der Diphenylverbindung (z-Richtung) haben. Wie wir in Gl. (34) gesehen haben, wird dies zwar keine Änderung im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten und damit auch keine Änderung im Drehungsvorzeichen der langwelligsten Halbbande ergeben. Wohl aber sieht man ein, dass eine Longitudinalkomponente (z-Komponente) im Schwingungsbilde nichts zur optischen Drehung, aber viel zur gewöhnlichen Absorption beiträgt. Das heisst aber: Eine Longitudinalkomponente im Schwingungsbild wird den Anisotropiefaktor, ohne dessen Vorzeichen zu beeinflussen, dem Betrage nach erniedrigen.

Auf der andern Seite könnte bei dieser Verbindung, eben wegen der Verlagerung des Ortes des schwingenden Streumoments, auch der effektive Koppelungsabstand d_k gegenüber der Verbindung I vergrößert sein, was ebenfalls zu einer Abschwächung der zu beobachtenden Drehungsbeiträge führen muss. (Vgl. hierzu die nachstehende Gl. 39.)

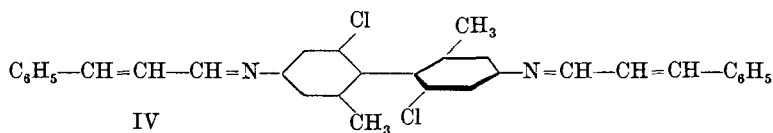
Eine besondere Beachtung verdient im weiteren der Vergleich der Drehung von



mit den aus dieser Verbindung mit Benzaldehyd einerseits, mit Zimt- aldehyd andererseits gebildeten *Schiff*'schen Basen



und



Diese Verbindungen waren deswegen von Interesse, weil hier in jeder Molekelhälfte ein System von konjugierten Doppelbindungen vorliegt, von dem wir wissen, dass es praktisch genommen als ein einziger grosser Chromophor zu betrachten ist (vgl. die Bemerkung in Abschnitt 2b). Es konnten demgemäss grosse Werte von d_g in Gleichung (5) erwartet werden und dementsprechend gegebenenfalls grosse Werte des Anisotropiefaktors. Die Erwartung hat sich, wie wir jetzt verstehen, deshalb nicht erfüllt, weil mit wachsendem Ab- stande d_g auch der Effektivwert von d_k in Gleichung (34) und (35) ansteigt, wodurch der Koppelungskoeffizient k_{12} erniedrigt wird.

Durch Einsetzen von g_I aus (15) und von δ aus (9) unter Berück- sichtigung von (31) finden wir tatsächlich auf Grund von (17):

$$[M]_{\nu=\nu_0} = 3723 k_{\max} \frac{2\pi}{\lambda} d_g \frac{2}{\Theta} \frac{f}{8\pi^2 \nu_0} 3 \frac{e_0^2}{m_0} \frac{1}{d_k^3} \frac{a^2}{d_k^2} \quad (39)$$

d. h.: es ist der im Mittelpunkt der Gesamtabsorptionsbande auftre- tende Drehungsbeitrag bei gegebenem f -Wert und gegebenem Wert von k_{\max} einfach proportional $d_g \cdot a^2/d_k^5$. Es kann also bei steigendem Abstand d_g die beobachtbare Drehung durch gleichzeitiges Ansteigen von d_k effektiv herabgesetzt werden.

Merkwürdigerweise zeigt sich beim Übergang von II zu den Ver- bindungen III und IV ein Wechsel im Drehungsvorzeichen. Da der Übergang von II zu III bzw. IV eine einfache Kondensation

mit einem Aldehyd ist, welche an einer von der Diphenylbindung weit entfernten Stelle der Molekel erfolgt, ist eine Konfigurationsänderung (*Walden'sche Umkehrung*) ausgeschlossen. Der experimentell festgestellte Verlauf der Rotationsdispersion (Fig. 8, 10 und 12) zeigt, dass offenbar der langwelligste Teil der langwelligsten Absorptionsbande das Drehungsvorzeichen beim Übergang von II zu III und IV ändert und dies bedeutet einen Wechsel im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten k_{12} . Nach (31), (34) und (35) ist nun eine Vorzeichenänderung von k_{12} durch eine Änderung des Vorzeichens und der Grösse von a und ϑ allein nicht zu erzielen. Nach (35) ist dagegen ein Vorzeichenwechsel möglich, wenn φ nicht gleich 0 gesetzt, also der Winkel zwischen den Benzolebenen in Fig. 5, bzw. Fig. 21 nicht genau gleich 90° gesetzt wird. Im Sinne unserer Modellbetrachtungen kann der Wechsel im Vorzeichen von k_{12} fast als Beweis für die Nichtsenkrechtstellung der Benzolebenen betrachtet werden. Das Vorzeichen von φ lässt sich dabei, wie wir jetzt zeigen wollen, für unsere Modelle voraussagen: nach der in Anschluss an (34) und (35) gegebenen Definition ist φ dann positiv, wenn die Drehung der Benzolebene aus der Senkrechtstellung heraus in solcher Richtung erfolgt, dass gleichnamige Gruppen einander genähert werden; nun ist es bekannt, dass das Cl-Atom in II negativ, die CH_3 -Gruppe schwach positiv gegen den Benzolkern geladen ist; infolgedessen werden die Cl-Atome einander gegenseitig abstossen, die Cl-Atome und CH_3 -Gruppen dagegen einander anziehen. Ausserdem wird die Raumerfüllung der CH_3 -Gruppen und der Cl-Atome nicht genau gleich gross sein, ein Umstand, der die gegenseitige Abstossung der gleichnamigen Gruppen noch verstärkt. Infolgedessen ist offenbar zu erwarten, dass eine Abweichung von der Senkrechtstellung der Benzolebenen in dem Sinne erfolgen wird, dass die gleichnamigen Gruppen etwas stärker als in der Senkrechtstellung voneinander entfernt stehen; wir erwarten also einen negativen Wert des Winkels φ . Ist aber φ negativ, so erkennen wir nach (35), dass tatsächlich eine Umkehr im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten eintreten kann, nämlich dann, wenn $\cos^2 \vartheta \cdot |\sin \varphi| > 3 a^2/d_k^2 + \sin^2 \vartheta$ wird. Nun ist beim Übergang von II zu III oder IV keine Änderung im Winkel φ zu erwarten, da hierbei an den diesen Winkel festlegenden Gruppen $-\text{CH}_3$ und $-\text{Cl}$ nichts passiert. Dagegen ist einzusehen, dass beim Übergang von II zu III und IV der effektive Abstand d_k vergrössert wird, während a^2 (Abstand des Schwerpunktes des Streumomentes von der Diphenylachse) eher verkleinert, jedenfalls kaum vergrössert wird. [$\sin^2 \vartheta$ könnte allerdings ebenfalls eher vergrössert werden.] Es ist damit die Möglichkeit gegeben, dass in der Verbindung II das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten durch das Glied $3 a^2/d_k^2$ (in 35), bei den Verbindungen III und IV dagegen durch das Glied $\sin \varphi$ (negativ) bestimmt wird, indem das

Glied $\sin \varphi$ beim Übergang II zu III oder IV gleich bleibt, das Glied $3 a^2/d_K^2$ aber abnimmt. Die Kleinheit des Koppelungskoeffizienten, wie er in III und IV offenbar vorliegt, erhält damit eine weitere Erklärung: der Koeffizient ist zum Teil so klein, weil er aus positiven und negativen Summanden zusammengesetzt ist, Summanden, welche sich in allen Fällen nahezu kompensieren.

Es ist nach dem Gesagten naheliegend, der Verbindung II einen positiven, den Verbindungen III und IV einen negativen Koppelungskoeffizienten zuzuordnen. Eine umgekehrte Zuordnung lässt sich, auch wenn man sich bemüht, einen solchen Fall zu konstruieren, kaum plausibel machen. Mit dem Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten ist aber, wie wir sahen, auch das Vorzeichen der langwelligen Halbbande der dem Sichtbaren zunächstliegenden Absorptionsbande festgelegt und damit auch die absolute Konfiguration der Verbindung. Nach dem Gesagten dürfte das in Formel II aufgezeichnete Molekelmodell den im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden des 2,2'-Dichlor-4,4'-diamino-6,6'-dimethyl-diphenyls darstellen, Formel III und IV die entsprechenden im Sichtbaren linksdrehenden Antipoden der Benzaldehyd- bzw. Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte von II. Dem im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden des Ditoluidyls wäre aus entsprechenden Gründen mit einiger Wahrscheinlichkeit die in Formel I wiedergegebene Konfiguration zuzuordnen.

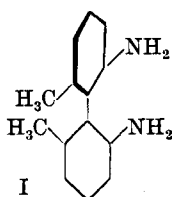
14. Wichtigkeit der Untersuchung optisch aktiver und dabei nahezu komplanarer Diphenylverbindungen.

Zum Schlusse sei noch auf eine in den vorigen Abschnitten angedeutete, möglicherweise durch das Experiment prüfbare Besonderheit gewisser aktiver Diphenylverbindungen hingewiesen: Wenn es möglich ist, den Betrag des Winkels φ in (35) gross, beispielsweise gleich 60 bis 70° zu machen, so müssten Koppelungskoeffizienten auftreten, welche die an unsern Diphenylverbindungen beobachteten Werte weit übertreffen. Entsprechendes wäre dann von der Aufspaltung δ und von den absoluten Drehungsbeiträgen im Sichtbaren zu erwarten.

Ein grosser Wert des Winkels φ würde eine starke Abweichung von der Senkrechtheitsstellung bedeuten, einen Übergang in eine fast komplanare Stellung der Benzolebenen. Es ist klar, dass ein Übergang zur exakten Parallelstellung nicht in Frage kommen kann, da der Durchgang durch die Parallelstellung eine Razemisierung, die genaue Parallelstellung ein Verschwinden der optischen Aktivität bedeuten würde. Um so interessanter ist die Voraussage, dass der Übergang aus der Senkrechtheitsstellung in eine Beinahe-Parallelstellung der Benzolebenen eine grosse Verstärkung des Koppelungskoeffizienten, eine Vergrösserung des Anisotropiefaktors, eine Steigerung der Drehungsbeträge herbeiführen sollte.

Zusammenfassung.

Anhand der in Teil I mitgeteilten Messungen der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus von

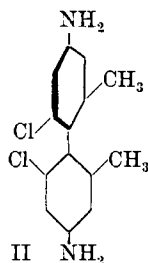


in konz. Schwefelsäure wird festgestellt, dass die bei 2700 Å gelegene Absorptionsbande dieser Verbindung, den theoretischen Erwartungen entsprechend, in 2 etwa gleich starke, entgegengesetzt dichroitische Halbbanden zerfällt; entsprechend ist der Drehungsverlauf symmetrisch zur Gesamt-Absorptionsbande (Gegensatz zu dem antisymmetrischen Verlauf der Rotationsdispersion bei „normalen“, homogenen Absorptionsbanden bei Verbindungen mit asymmetrischen C-Atomen). Die Aufspaltung δ (Frequenzdifferenz der beiden Halbbanden) wird zu ungefähr $\delta = 3 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \cong 8 \text{ Å}$ bestimmt.

Aus dieser Aufspaltung wird der Koppelungskoeffizient zwischen den beiden Hälften der Diphenylverbindung bestimmt. Er wird verglichen mit dem Koppelungskoeffizienten, der bei anorganischen Komplexverbindungen beobachtet worden war. Es zeigt sich, dass die Koppelung zwischen den beiden senkrecht zueinander stehenden Hälften der Diphenylverbindung etwa 40mal schwächer ist als zwischen dem Kobaltatom und den daran gebundenen Oxalsäureresten im $\text{K}_3[\text{Co Ox}_3]$.

Die Kleinheit des Koppelungskoeffizienten bei der optisch aktiven Diphenylverbindung wird damit in Zusammenhang gebracht, dass die beiden Benzolebenen in dieser Verbindung nahezu senkrecht zueinander stehen und dass der optische Schwerpunkt in jeder der beiden Molekelhälften vom gravimetrischen Schwerpunkt der Benzolkerne und damit von der Längsachse der Diphenylverbindung nur wenig entfernt ist. (Kleiner Abstand a in Fig. 5.)

Beim Übergang von der Verbindung II



zu deren Kondensationsprodukt mit 2 Mol Benzaldehyd bzw. mit 2 Mol Zimtaldehyd wird ein Wechsel im Vorzeichen der optischen Drehung im Sichtbaren und damit ein Wechsel im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten festgestellt. Der Wechsel lässt sich deuten durch eine nicht genaue Senkrechtstellung der Benzolebenen in den optisch aktiven Diphenylverbindungen. Da zwischen gleichnamigen Gruppen, insbesondere zwischen den elektrisch aufgeladenen Cl-Atomen eine elektrostatische Abstossung statt hat, ist eine Abweichung von der Senkrechtstellung in dem Sinne zu erwarten, dass gleichnamige Substituenten (Beispiel: die Cl-Atome) voneinander etwas entfernt, ungleichnamige Gruppen einander genähert werden. Die Vorzeichenänderung der optischen Drehung beim Übergang von II zu den Kondensationsprodukten mit Benzaldehyd oder Zimtaldehyd wird dadurch erklärt. Gleichzeitig damit wird die wahrscheinliche absolute Konfiguration der Verbindung II festgelegt. Die Formeln I und II stellen voraussichtlich je den im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden dar.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

161. Über p-Dinitroverbindungen, ihre Molekulargrösse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen

(26. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte¹.)

von Paul Ruggli und Gerd Bartusch.

(24. VIII. 44.)

Die synthetische Verwendbarkeit, welche das p-Dinitrosobenzol (I) in früheren Arbeiten unseres Laboratoriums namentlich bei Umsetzungen mit aromatischen Aminen zeigte²), hat uns veranlasst, eine genauere Studie über die Eigenschaften aromatischer Kerne mit zwei paraständigen Nitrosogruppen in Angriff zu nehmen und ihre synthetische Verwendbarkeit zu prüfen.

Das gelbe p-Dinitrosobenzol (I), mit dem wir viel gearbeitet haben, ist in der Literatur als hochpolymerer, nicht schmelzbarer und fast unlöslicher Körper beschrieben³), der seinen Namen „wahrscheinlich mit Unrecht“ führt⁴). Auch wir haben früher mehr oder weniger graugelbe Präparate in Händen gehabt, die etwa dieser Beschreibung entsprachen. Immerhin waren sie in kochendem Nitrobenzol oder

¹) Letzte Mitteilung Helv. **26**, 1190 (1943).

²) P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938).

³) D. Bigiavi und F. Franceschi, G. **57**, 362 (1927).

⁴) W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Bd., S. 88 (Wien 1939).